

## ROOM TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

**Publication number:** JP10330630

**Publication date:** 1998-12-15

**Inventor:** DOI TAKAO; WATABE TAKASHI

**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD

**Classification:**

**- International:** C08K3/26; C08L71/00; C08L71/02; C08L83/06;  
C08L101/10; C08K3/00; C08L71/00; C08L83/00;  
C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/10; C08K3/26;  
C08L71/02; C08L83/06

**- European:**

**Application number:** JP19970142641 19970530

**Priority number(s):** JP19970142641 19970530

**Report a data error here**

### Abstract of JP10330630

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition that can manifest excellent internal hardenability by admixing a hydrolyzable silicon groupbearing polymer in which three hydrolyzable groups link to a silicon atom, a curing catalyst and a specific calcium carbonate thereto. **SOLUTION:** This composition comprises (A) a polymer bearing hydrolyzable silicon groups of the formula (R is a 1-20C monofunctional group; X is hydroxy group or a hydrolyzable group; a is 1, 2, 3), (B) a curing catalyst and (C) a filler that is composed of precipitated calcium carbonate with an average particle size of  $\leq 2.0 \mu m$  where the group 3 in a is essential for the component A. In addition, the component A may include a combination of the groups of 1 and 2 in a with the group of 3 in a, or may be a mixture of a polymer bearing groups 1 and 2 in a with another polymer bearing group 3 in a. The main chain of the component A is preferably polyoxyalkylene. Thus, this composition can provide cured products that is required strength and adhesion.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330630

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 L 101/10  
C 0 8 K 3/26  
C 0 8 L 71/02  
83/06

識別記号

F I  
C 0 8 L 101/10  
C 0 8 K 3/26  
C 0 8 L 71/02  
83/06

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-142641

(22)出願日 平成9年(1997)5月30日

(71)出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
(72)発明者 土居 孝夫  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内  
(72)発明者 渡部 崇  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内  
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】内部硬化性に優れる室温硬化性組成物の提供。  
【解決手段】加水分解性基3つがケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)、硬化触媒(B)、および特定の炭酸カルシウム(C)からなる室温硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体を含有する室温硬化性組成物であって、一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)、硬化触媒(B)、および、平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムおよび/または平均粒径が1.0μm以上の重質炭酸カルシウムからなる充填剤(C)、を含有する室温硬化性組成物。  
-SiX<sub>a</sub>R<sub>3-a</sub>···(1)

(一般式(1)中、Rは炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R、Xが複数個存在するときは、同じでも異なってもよい。)

【請求項2】一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体が、該加水分解性ケイ素基として一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】重合体(A)の主鎖が本質的にポリオキシアルキレンである、請求項1、2、3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】充填剤(C)において、平均粒径2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムの表面が有機物により処理されている、請求項1、2、3、4または5記載の室温硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】これまで末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーラント、接着剤等に利用する場合好ましい特性を備えている。

【0003】そのような湿分硬化性の重合体としては、特開平3-72527や特開平3-47825等に記載されている末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体が挙げられる。このような末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体は、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分

解性ケイ素基を通常有する。

【0004】しかしこのようなケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体は硬化性にやや劣り、特に低温条件下では内部硬化性が悪いため短時間で充分な強度特性を発現する硬化体が得られない、という問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく硬化体の内部硬化性や硬化物強度を向上する組成について検討した結果本発明に至った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体を含有する室温硬化性組成物であって、一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)、硬化触媒(B)、および、平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムおよび/または平均粒径が1.0μm以上の重質炭酸カルシウムからなる充填剤(C)、を含有する室温硬化性組成物である。  
-SiX<sub>a</sub>R<sub>3-a</sub>···(1)

(一般式(1)中、Rは炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R、Xが複数個存在するときは、同じでも異なってもよい。)

【0007】本発明で使用する重合体は、分子鎖末端または側鎖に上記一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。重合体の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられる。主鎖は本質的にポリオキシアルキレンであることが好ましい。

【0008】このような重合体は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627、特公昭46-30711、特公昭45-36319、特公昭46-17553等に提案されている。

【0009】以下、主鎖がポリオキシアルキレンである重合体について説明する。このような重合体は、下記に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン化合物を原料として末端に加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0010】原料ポリオキシアルキレン化合物としては、触媒の存在下1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0011】モノエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド等が挙げられる。テトラヒドロフラン等も使用できる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯

体触媒、金属ボルフィリン触媒などが挙げられる。

【0012】原料ポリオキシアルキレン化合物として高分子量のポリオキシアルキレン化合物を使用する場合には、アルカリ触媒等にて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン化合物に塩化メチレン等の多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン化合物を使用できる。

【0013】複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン化合物は、アルカリ触媒を用いた場合に比べ分子量分布が狭く、良好な硬化性が得られるため、このポリオキシアルキレンを用いることが好ましい。

【0014】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が特に好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)等が好ましく、錯体の製造時の取り扱い点からグライムが特に好ましい。アルコールとしては特開平4-145123に記載されているt-ブタノールが好ましい。

【0015】原料ポリオキシアルキレン化合物の官能基数は2以上が好ましく、硬化物特性として柔軟性を強調したい場合には2または3が特に好ましく、接着性や硬化性を強調したい場合には3~8が特に好ましい。

【0016】原料ポリオキシアルキレン化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよびこれらの共重合物が挙げられる。

【0017】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン化合物はポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0018】一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基について説明する。一般式(1)中Rは炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。Rが複数個存在するときは、同じでも異なってもよい。

【0019】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基などがある。

【0020】これらのうち炭素原子を有する加水分解性

基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXは炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロペニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときは、同じでも異なってもよい。

【0021】aは1、2または3である。重合体中の加水分解性ケイ素基の数は1~8が好ましく、2~6が特に好ましい。加水分解性ケイ素基の原料ポリオキシアルキレン化合物への導入の方法は特には限定されないが、たとえば以下の(イ)~(ニ)の方法で導入できる。

【0022】(イ)水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式(2)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



(一般式(2)中、R、X、aは前記に同じ。)

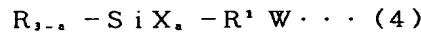
【0023】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン化合物の側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0024】(ロ)水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に一般式(3)で表される化合物を反応させる方法。



(一般式(3)中、R、X、aは前記に同じ。R<sup>1</sup>は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0025】(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(4)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(一般式(4)中、R、R<sup>1</sup>、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカブト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

【0026】(ニ)水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカブト基である一般式(4)で表されるケイ素化合物のメルカブト基を反応させる方法。

【0027】本発明の組成物は、「一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(Z)」)と有する重合体を含有することを要する。本発明の組成物において、一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(Z)の数は、用途、必要とする特性などに応じて

変えうる。

【0028】一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(Z)のみを有する重合体である場合、すなわち一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%、すなわち80~100%が加水分解性ケイ素基(Z)である場合、硬化速度が大きいという効果があり、深部硬化性が特に優れた硬化性組成物が得られる。この場合、特に一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基の90~100%、さらに好ましくは95~100%が、加水分解性ケイ素基(Z)であることが好ましい。

【0029】また、一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(Z)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる硬化性組成物が得られる。

【0030】この場合、一般式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(Z)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(Z)の割合が5~80%のときは、硬化性を向上させるとともにシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供でき、また加水分解性ケイ素基(Z)の割合が50~80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を充分に確保しながら飛躍的に硬化性を改善できる。

【0031】また、一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(Z)以外の加水分解性ケイ素基は一般式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。

【0032】一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(Z)が混在した組成物を得るためには、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)がある。(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

【0033】(ホ)一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(Z)を併有する重合体を使用する。

(ヘ)一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および加水分解性ケイ素基(Z)を有する重合体の両方を使用する。

【0034】本発明における重合体の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できる。すなわち柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の水酸基価から換算した分子量で4000~50000の重合体が適する。6000~50000であることがより好ましく、8000~25000であることが特に好ましい。

【0035】また強度が要求される接着剤などの用途に

は水酸基価換算分子量1000~30000の重合体が適する。1000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。3000~20000であることがより好ましく、6000~20000であることが特に好ましい。

【0036】本発明では重合体を硬化させるために硬化触媒(B)が必須である。硬化触媒(B)を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応は有意な反応速度を得にくく。硬化触媒の使用量としては、重合体(A)に対し、0.001~10重量%の範囲で使用するのがよく、0.01~5重量%使用するのが特に好ましい。硬化触媒(B)としては、下記の化合物が挙げられる。

【0037】チタン酸アルキルエステル、有機ケイ素チタン酸塩、およびジブチルスズジラウレート等のような各種金属のカルボン酸の塩、アセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステレート錯体、各種の酸および塩基物質が使用できる。具体的には、2-エチルヘキサン酸スズ、2-エチルヘキサン酸鉛やジアルキルスズジカルボン酸塩、ジブチルスズビニアセチルアセトナート等の金属塩、有機アミン、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のようなアミン塩、等が挙げられる。これらの触媒は単独または併用して使用できる。

【0038】本発明においては、充填剤(C)として特定の炭酸カルシウムを用いることにより特に引張接着性の強度や伸び特性を向上させることができる。本発明では、平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムおよび平均粒径が1.0μm以上の重質炭酸カルシウムから選ばれる炭酸カルシウムを充填剤(C)として用いる。

【0039】本発明で使用される平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムは、たとえば核剤として微細立方形炭酸カルシウムを添加混合した水酸化カルシウムの懸濁液を炭酸ガス気流中に噴霧するか、充填塔など他の反応形式によって該懸濁液を炭酸ガスとを速やかに効率よく高頻度に接触反応させることにより、この核剤の上に結晶を順次成長させて製造できる。沈降炭酸カルシウムとしては、平均粒径0.05~1.0μmの易分散性立方形炭酸カルシウムが好ましい。

【0040】本発明の目的、すなわちシーラントや接着剤などの硬化物の引張物性を向上させる(高伸び、高強度)ためには、平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムは有機物により表面処理されていることがさらに望ましい。

【0041】表面処理剤に用いる有機物としては、たとえば高級脂肪酸系有機物、樹脂酸系有機物、芳香族カルボン酸エステル、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

【0042】具体的には、高級脂肪酸系有機物としてたとえばステアリン酸ナトリウムのような炭素数が10個

以上の高級脂肪酸系のアルカリ金属塩；樹脂酸系有機物としてたとえばアピエチン酸、ネオアピエチン酸、d-ビマル酸、i-d-ビマル酸、ボドカルブ酸、安息香酸、ケイ皮酸など；芳香族カルボン酸エステルとしてたとえばフタル酸のオクチルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール等とのエステル、ナフト酸の低級アルコールエステル、ロジン酸の低級アルコールエステルおよび芳香族ジカルボン酸またはロジン酸のマレイン酸付加物のような芳香族ポリカルボン酸の部分エステル化物または異種アルコールエステル化物など；また陰イオン界面活性剤としてたとえばドデシル硫酸ナトリウムのような硫酸エステル型またはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸型の陰イオン界面活性剤が挙げられる。

【0043】これらの表面処理剤に用いる有機物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。たとえば、高級脂肪酸系有機物と樹脂酸系有機物とを、それらの総量が炭酸カルシウム100重量部に対し0.2~4重量部の範囲となるように吸着させたもの、また、硫酸エステル型またはスルホン酸型の陰イオン界面活性剤と芳香族カルボン酸のエステルとを後者10重量部に対し前者5~20重量部の割合で添加できる。本発明においては、特に陰イオン系界面活性剤を単独もしくは他の有機物と併用して使用するのが好ましい。

【0044】平均粒径が1.0μm以上の重質炭酸カルシウムとしては粗晶質石灰石を回転衝撃式粉碎機で微粉碎した後空気分級機で分級する乾式法、またはフレットミル、振動ミルなど水系で微粉碎し分級精製する湿式法で製造したものを用いよう。

【0045】これら沈降炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムはそれ单独で使用しても効果があるが、併用によりさらにその効果を高めうる。軽微性炭酸カルシウムと称される紡錘形の炭酸カルシウムを併用することもできる。

【0046】充填剤(C)は、重合体(A)に対し、10~300重量%使用することが好ましく、より好ましくは30~200重量%使用する。10重量%未満では、得られる組成物のチクソトロビック性が不充分であり、また硬化後の引張物性の改善効果も不充分である。300重量%超では、引張物性が著しく低下する。

【0047】その他の公知の充填剤も併用できる。充填剤の使用量は重合体(A)に対して50~800重量%が好ましい。50~250重量%が特に好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0048】フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化

チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスパルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバ等の繊維状充填剤。

【0049】本発明においてはその他添加剤として任意に可塑剤が使用できる。可塑剤としては、公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体(A)に対して0~100重量%が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0050】フタル酸ジオクチル(DOP)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ベンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化バラフィン；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤、ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体等のポリオキシアルキレン類、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレンのオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマー類等の高分子可塑剤。

【0051】本発明の組成物は、さらに公知の種々の添加剤などを含有してもよい。添加剤としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの接着性付与剤、水添ひまし油などのチキソ性付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤などが使用できる。

【0052】顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料が、タレ止め剤として有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ等が、密着剤としてはアミノシラン、エポキシシラン等が挙げられる。

【0053】本発明の硬化性組成物は、シーラント、防水剤、接着剤、コーティング剤等に使用しうる。特に硬化体自体の充分な強度や高い接着性が要求される用途に好適である。

【0054】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。部は重量部を示す。製造例1~6で製造した重合体(P1~P6)を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例

を以下に示す。なお、部は重量部を示す。

【0055】〔製造例1〕グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロビレントリオールを得た。これにイソシアネートプロビルトリメトキシランを加え、ウレタン化反応を行い末端をトリメトキシシリル基に変換して、分子量18000の重合体P1を得た。

【0056】〔製造例2〕水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量3000のポリオキシプロビレンジオールを金属ナトリウムの存在下、クロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られたポリオキシプロビレンジオールをナトリウムアルコキシドに変換した後、塩化アリルを反応させて末端にアリル基を有するポリオキシプロビレンを得た。ヒドロシリル化合物としてトリメトキシシリル基を有する分子量9000の重合体を得た。

【0057】水酸化カリウム触媒を用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応して得られたポリオキシプロビレントリオールの末端水酸基を上記と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。

【0058】この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、重合体混合物P2を得た。

【0059】〔製造例3〕プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロビレンジオールを得た。得られた高分子量ポリオキシプロビレンジオールの末端水酸基を製造例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてトリメトキシランとメチルジメトキシランの70対30重量比の混合物を白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基とメチルジメトキシシリルプロビル基の両方を有する分子量12000の重合体P3を得た。

【0060】〔製造例4〕グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロビレントリオールを得た。これにイソシアネートプロビルメチルジメトキシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をメチルジメトキシシリルプロビル基に変換して、分子量18000の重合体P4を得た。

【0061】〔製造例5〕水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量3000のポリオキシプロビレンジオールを金属ナトリウムの存在下、クロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られた高分子量ボ

リオキシプロビレンジオールの末端水酸基を製造例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量9000の重合体を得た。

【0062】水酸化カリウム触媒を用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応して得られたポリオキシプロビレントリオールの末端水酸基を製造例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。

【0063】この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、重合体混合物P5を得た。

【0064】〔製造例6〕プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロビレンジオールの末端水酸基を製造例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシランのみを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量12000の重合体P6を得た。

【0065】〔実施例1、2、3および比較例1、2、3〕製造例1～6で得られた重合体(P1～P6)100部に対し、添加剤として平均粒径0.1μmの脂肪酸表面処理立方晶沈降炭酸カルシウム75部、平均粒径1.8μmの重質炭酸カルシウム75部、可塑剤としてDOPを50部、チキソ性付与剤3部、アミノシラン1部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート/ラウリルアミンの3/1(重量比)の混合物2部を添加して、均一な混合物とし、内部硬化性の尺度として表面からの硬化厚みの経時変化を追跡した。表1に10時間後、20時間後および40時間後の表面からの硬化層厚み(表中、硬化層厚み、単位:mm)を示す。

【0066】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
重合体	P1	P2	P3	P4	P5	P6
硬化層厚み						
10時間後	6.8	3.9	5.0	1.8	1.0	1.4
20時間後	8.2	5.3	6.5	3.0	1.8	2.2
40時間後	9.1	6.2	7.5	4.3	2.7	3.2

【発明の効果】以上示したように、本発明の硬化性組成物は内部硬化性にきわめて優れるという特徴を有する。